

PAT-NO: JP407034008A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07034008 A

TITLE: WATER-BASED COATING COMPOSITION

PUBN-DATE: February 3, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIHOYA, TAKASHI

FUJIMATSU, SHINYA

UTSUGI, MASAKI

IIBUCHI, KOUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYO INK MFG CO LTD

COUNTRY

N/A

---

APPL-NO: JP05176845

APPL-DATE: July 16, 1993

INT-CL (IPC): C09D005/00, C09D175/04 , C09D201/00

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To obtain a coating composition which is used for metal, wood, paper, leather, glass, plastic, concrete or the like because of its excellent storage stability, water resistance, pigment dispersion and adhesion to the substrate by admixing a specific amount of a polyhydrazine compound to a water-based resin.

**CONSTITUTION:** A water-based resin such as a water-based polyurethane prepared by reaction between a compound bearing at least one ionic group and at least two isocyanate groups or groups reactive with isocyanate groups such as

poly(butylene adipate) glycol, a compound having polyoxyethylene units such as polyethylene glycol, and an organic polyisocyanate such as isophorone diisocyanate is combined with 0.04 to 80 milliequivalents of a polyhydrazine such as **adipic dihydrazide**, per 100 grams of the polyurethane to give the objective water-based coating composition, excellent in storage stability, water resistance, pigment dispersion, and high adhesion to a variety of substrates.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-34008

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P P T			
175/04	P H M			
201/00	P P C			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-176845

(22) 出願日 平成5年(1993)7月16日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 三保谷 隆

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72) 発明者 藤松 慎也

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72) 発明者 宇都木 正貴

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性被覆剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、貯蔵安定性、耐水性、顔料分散性、各種基材への密着性に優れた水性被覆剤組成物の提供を目的とする。

【構成】 水性樹脂に、該樹脂 100g 当たり0.04~80ミリ当量のポリヒドラジン化合物を添加してなる水性被覆剤組成物。

【効果】 本発明により、貯蔵安定性、耐水性、顔料分散性、各種基材への密着性に優れた水性被覆剤組成物が提供できるようになった。本発明の水性被覆剤組成物は、特に異極性基材への密着性に優れるため、金属、木材、紙、皮革、ガラス、繊維、プラスチック、発泡体、コンクリートなどの被覆剤として各種、広範囲の用途に使用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性樹脂に、該樹脂 100g 当たり0.04～80ミリ当量のポリヒドラジン化合物を添加してなる水性被覆剤組成物。

【請求項2】 水性樹脂が水性ポリウレタンであることを特徴とする請求項1記載の水性被覆剤組成物。

【請求項3】 水性ポリウレタンが、該樹脂 100g 当たり 5～180 ミリ当量のイオン性官能基と20重量%以下のポリオキシエチレン単位を含むことを特徴とする請求項2記載の水性被覆剤組成物。

【請求項4】 水性ポリウレタンが、少なくとも1個のイオン性官能基と少なくとも2個のイソシアネート基またはイソシアネート基と反応性の基とを有する化合物(A)と、ポリオキシエチレン単位を有する化合物(B)と、有機ポリイソシアネート(C)とを反応させて得られることを特徴とする請求項3記載の水性被覆剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属、木材、紙、皮革、ガラス、繊維、プラスチック、発泡体、コンクリートなどの被覆に用いられる、貯蔵安定性、耐水性、顔料分散性、各種基材への密着性に優れた水性被覆剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、水性被覆剤に使用される樹脂の水系媒体への分散もしくは溶解は、分散剤または乳化剤を用いることにより、あるいは樹脂内部に存在する分散性基、乳化性基または溶解性基（イオン性官能基及び／又は非イオン性官能基）の作用により達成されているが、一般的には後者の自己乳化型あるいは自己溶解型樹脂の方がより優れた性能を確保できることが見出されている。イオン性官能基のみを含有する自己乳化型あるいは自己溶解型樹脂の水性分散液もしくは水溶液は、基材への密着性や顔料分散性は比較的良好であるが、貯蔵安定性や耐水性が悪いなどの欠点がある。そのため、樹脂に非イオン性官能基のみ、あるいは非イオン性官能基とイオン性官能基の両方を含有させて、これらの欠点を補う方法が提案されている。

【0003】一方、基材への密着性に関しては、紙などの表面が多孔性で非平滑な基材へは従来より優れた性能を有する水性被覆剤が得られているが、基材表面が平滑な特にプラスチックなどの非極性な基材に対しては十分満足できる密着性は得られていない。このような水性被覆剤の欠点を改良するために、炭化水素系化合物などの非極性な材料を水性被覆剤に添加、あるいは炭化水素基などの非極性な構造を導入した水性樹脂を用いることが従来より知られている。

【0004】しかし、前記水性被覆剤の水性分散液は、水分散性や貯蔵安定性が悪くなるだけでなく、顔料分散性や極性基材への密着性を低下させる等の欠点があっ

た。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】本発明者らは、前記した水性被覆剤の欠点を改善すべく鋭意検討を重ねた結果、水性樹脂に特定量のポリヒドラジン化合物を添加してなる水性被覆剤組成物が、各種基材への密着性、特に非極性基材への密着性を向上させる効果が有ることを見出し本発明に至った。さらに、水性樹脂の中でも特にイオン性官能基と特定量のポリオキシエチレン単位を含む水性ポリウレタンに、ポリヒドラジン化合物を添加することで、貯蔵安定性、耐水性、顔料分散性、各種基材への密着性に優れ、特に異極性基材への密着性に優れた水性被覆剤組成物が得られることを見出した。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、水性樹脂に、該樹脂 100g 当たり0.04～80ミリ当量のポリヒドラジン化合物を添加してなる水性被覆剤組成物を提供する。水性樹脂に、該樹脂 100g 当たり0.04～80ミリ当量、好ましくは 0.2～40ミリ当量のポリヒドラジン化合物を添加することにより、密着性と貯蔵安定性、塗膜の耐水性のバランスとが良好な水性被覆剤組成物が得られる。

【0007】水性樹脂としては、従来公知のポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアクリレート系、ポリビニルアセテート系、ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系、塩素化ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリスチレン系、ポリスチレン-アクリレート系共重合体、ロジン系誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアルコール付加物、セルロース系樹脂などが挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることができる。

【0008】ポリヒドラジン化合物としては、ヒドラジン、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジドなどのカルボン酸ジヒドラジド類、炭酸ジヒドラジドなどの炭酸のポリヒドラジド類、カルボジヒドラジド、チオカルボジヒドラジド、4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ポリアクリル酸ヒドラジド、ヒドラジン官能基を有するポリウレタン、ビスフェノール型あるいは脂環式のエポキシ樹脂と前記ヒドラジンあるいはヒドラジド類とのアダクト体などを挙げるることができる。これらのうちで特に好ましいのはジヒドラジド類である。

【0009】水性樹脂の中では、ポリウレタン、特に樹脂 100g 当たり 5～180 ミリ当量のイオン性官能基と20重量%以下のポリオキシエチレン単位を含む水性ポリウレタンが、表面自由エネルギーの異なる各種基材に対する密着性が優れる点で好ましい。イオン性官能基およびポリオキシエチレン単位の含有量が前記範囲、特に前者においては10～120 ミリ当量、後者においては 0.2～15

重量%の範囲の水性ポリウレタンが水分散性もしくは水溶性に優れ、該水性ポリウレタンを含む水性被覆剤組成物は貯蔵安定性と耐水性のバランスが良好となる。

【0010】イオン性官能基とポリオキシエチレン単位を含む水性ポリウレタンは、例えば、少なくとも1個のイオン性官能基と少なくとも2個のイソシアネート基またはイソシアネート基と反応性の基とを有する化合物(A)と、ポリオキシエチレン単位を有する化合物(B)と、有機ポリイソシアネート(C)とを反応させて得られる。

【0011】少なくとも1個のイオン性官能基と少なくとも2個のイソシアネート基またはイソシアネート基と反応性の基とを有する化合物(A)としては、特公昭43-9076号公報に開示される化合物を使用することができる。イオン性官能基としては、第4級アンモニウム基、第3級アミノ基、カルボキシレート基、カルボキシル基、スルホネート基、スルホン酸基、ホスホニウム基、ホスフィン酸基、硫酸エステル基などがある。これらのうちカルボキシル基、第3アミノ基などのイオン前駆体基は、アンモニアや3級アミンあるいは酢酸や塩酸などによる中和または4級化反応により、イオン基に容易に転化し得る。

【0012】少なくとも1個のイオン性官能基と少なくとも2個のイソシアネート基とを有する化合物の具体例としては、ビスクロロメチル-ジフェニルメタン-ジイソシアネート、2,6-ジイソシアネート-ベンジクロライドなどが挙げられる。また、少なくとも1個のイオン性官能基と少なくとも2個のイソシアネート基と反応性の基とを有する化合物の具体例としては、ジメチロールプロピオン酸、アミノ酸やアミノスルホン酸並びにそれらのオキシアルキル化生成物及びポリエステル化生成物、ジアミノカルボン酸、ジアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、グリセリンモノリン酸エステル2ナトリウム塩、ヒドロキシエチルホスホン酸ナトリウム、ジメチロールホスフィン酸ナトリウム、N-メチルエタノールアミン、5-スルホイソフタル酸ナトリウム単位を有するポリエステルポリオール、低分子量グリコールと脂肪族あるいは芳香族多塩基酸無水物との付加・縮合反応によって得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【0013】ポリオキシエチレン単位を有する化合物(B)としては、従来公知のポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール-プロピレングリコール共重合体、特開昭63-305119号公報に開示される側鎖にポリオキシエチレン単位を有するジイソシアネートなどを挙げることができる。

【0014】有機ポリイソシアネート(C)としては、従来公知の有機ポリイソシアネートを用いることができる。これらの有機ポリイソシアネートには、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、

ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジメリールジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート類、あるいはこれらとグリコール類またはジアミン類との両末端イソシアネートアダクト体、あるいはこれらの混合物があり、必要に応じてトリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどの3官能以上のポリイソシアネート類もこれらに混合して用いることができる。さらに、必要に応じてモノイソシアネート類を分子量調整剤として用いてもよい。これらの他、デスモジュールシリーズ(西独バイエル社製、商品名)等の市販のポリイソシアネートアダクト体を用いることもできる。

【0015】さらに本発明においては、ポリウレタン製造に一般的に用いられるポリヒドロキシ化合物、ポリアミン化合物、前記ポリヒドラジン化合物などの活性水素化合物も使用することができる。ポリヒドロキシ化合物としては、水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブタンジオール、プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノールなどの低分子量グリコール類、トリメチロールプロパン、グリセリンなどのトリオール類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などの低分子量ポリオール類、ポリエーテルジオール類、ポリエステルジオール類などの高分子量ジオールが使用できるほか、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノール類、ビスフェノールAやビスフェノールFにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加させたグリコール類も用いることができる。

【0016】ポリエーテルジオール類としては、例えば、テトラヒドロフラン、あるいはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの重合体、共重合体またはグラフト共重合体、またはヘキサジオール、メチルヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオールあるいはこれらの混合物の縮合によるポリエーテルグリコール類、プロポキシ化またはエトキシ化されたポリエーテルグリコール類がある。

【0017】ポリエステルジオール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、メチル-1,5-ペンタンジオール、オクタンジオール、シクロヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの飽和あるいは不飽和の低分子量グリコールと、脂肪族あるいは芳香族二塩基酸または芳香族二塩

基酸エステルとから縮合反応により得られるポリエステルポリオールや $\epsilon$ -ポリカプロラクトンなどの環状エステル化合物の開環重合により得られるポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、シリコンポリオールなどがあり、これらとジイソシアネートとの反応によって得られる末端水酸基の反応生成物も用いることができる。

【0018】ポリアミン化合物としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、キシリレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミンなどのジアミン類、トリアミノプロパンなどのトリアミン類、これらと有機ポリイソシアネート化合物またはポリエポキシ化合物との反応によって得られる末端アミノ基または水酸基の反応生成物を用いることができる。

【0019】本発明に適した水性ポリウレタンを製造するには、イオン性官能基を有する化合物(A)、ポリオキシエチレン単位を有する化合物(B)、必要に応じて前記活性水素化合物および過剰量の有機ポリイソシアネート(C)を、従来公知の方法に従って室温～140℃、好ましくは40～100℃で反応させる。すなわち、これらの化合物を一括仕込みで反応させるワンショット法や末端イソシアネートプレポリマーを生成した後に、鎖延長剤で高分子量化するプレポリマー法が利用できる。特に好ましいのは後者の方法である。なお、イソシアネート基と活性水素の当量比は、約1.02～3.00:1、好ましくは1.05～2.20:1の範囲内が適当である。

【0020】末端イソシアネートプレポリマーの調製には、必要に応じて従来公知のウレタン化触媒、例えばジラウリン酸ジブチル錫、オクチル酸錫、トリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、水酸化ナトリウム、ジエチル亜鉛テトラ(n-ブトキシ)チタンなどを用いることができる。さらに、前記プレポリマーの調製は無溶剤下でも行えるが、反応の均一化や粘度調整のためにイソシアネート基に対して不活性な有機溶剤を使用することもできる。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジグリム、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどが挙げられ、これらの単独または混合系が用いられる。

【0021】プレポリマー法においては、末端イソシアネートプレポリマーを活性水素を有するいわゆる鎖延長剤で鎖延長させることによって、本発明の水性ポリウレタンを製造し得る。その際、鎖延長剤を前記不活性な有機溶剤で希釈した溶液を前記プレポリマーに滴下して反応させることもできるし、逆に前記プレポリマーを鎖延長剤溶液に滴下して反応させることもできる。

【0022】さらに、ウレタン樹脂の水への分散もしく

は溶解方法については、鎖延長した後に従来公知の方法にて水に分散することもできるし、前記プレポリマーを水に分散させながらあるいは分散後に鎖延長剤で鎖延長させることもできる。また鎖延長に際しては、前記プレポリマー溶液を攪拌しながら水に加えるか、あるいはまたプレポリマー溶液に、攪拌しながら水を加えても良い。これらの反応方法は、目的に応じて選択することができる。前記プレポリマー中のイオン性官能基例えばカルボキシル基のイオン(塩)基への転化は、プレポリマーを水に添加する前に、または添加と同時にまたは添加した後に行ってもよい。カルボキシル基の中和に使用する薬剤としては、アンモニアまたは第3級アミン例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモルホリンなどが適当である。

【0023】鎖延長剤としては、前記活性水素化合物の中より選択されるエチレングリコール、ブタンジオールなどのポリオール、アミノアルコール、アンモニア、エチレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、ピペラジンなどの1級もしくは2級の脂肪族、脂環式、芳香族、アラルキル系もしくは複素環式のアミン特にジアミン、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、カルボジヒドラジドなどのジヒドラジド類、水などが単独でまたは2種以上混合して使用できる。

【0024】鎖延長剤の使用量は、プレポリマー中の遊離イソシアネート基1当量に対して0.7～1.1になる量が好ましい。この範囲外では、水性分散物の保存安定性や皮膜強度の低下、変着色などの悪影響が見られる。ただし、鎖延長剤が水の場合には、イソシアネートに対して大過剰になるので適用できない。鎖延長反応は活性水素とイソシアネートの反応性に応じて室温～95℃の範囲で行うことができ、特に鎖延長剤がアミン類の場合には室温～50℃で行うことが好ましい。

【0025】得られた水性ポリウレタンは、水分散後そのまま使用することもできるが、通常は併用された各種有機溶剤を除去する目的で、加熱操作、減圧操作により、水と共に共沸除去する工程を採用するのが一般的である。

【0026】本発明の水性被覆剤組成物には、必要に応じて他の慣用の成分、例えば有機溶剤、着色顔料、染料、磁性粉、充填剤、乳化剤、消泡剤、界面活性剤、分散助剤、増粘剤、熱安定剤、レベリング剤、グレーター防止剤、沈降防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤などを添加することができる。

【0027】さらに、通常の架橋剤を本発明の水性被覆剤組成物に添加することにより、皮膜強度、耐薬品性に優れた硬化塗膜を形成することができる。例えば、イオン性官能基としてカルボキシル基を導入した水性樹脂を使用する場合には、ポリアジリジン化合物、ポリエポキシ化合物、ポリカルボジイミド化合物、金属キレート化

合物、ポリオキサゾリン化合物、ポリイソシアネート、ブロック化ポリイソシアネート、部分的又は完全にエーテル化されたアミノ樹脂などが架橋剤として使用できる。これらの架橋反応は室温で生じさせることもできるし、加熱や公知の反応触媒の添加によって促進させることもできる。また、2種以上の架橋剤を組み合わせ使用することもできる。一方、ポリヒドラジン化合物と反応性を有するポリカルボニル化合物やポリアルデヒド化合物も必要に応じて使用することもできる。

【0028】本発明の水性被覆剤組成物は、印刷インキ、塗料、繊維処理剤、表面処理剤などとして、紙、木材、金属、ガラス、繊維、皮革、プラスチック、発泡体などを含む任意の基材に、印刷、塗工、含浸、噴霧などの慣用の方法にて樹脂皮膜を形成できる。特に、ポリエチレンやポリプロピレンなどの非極性のプラスチック成形品やプラスチックフィルムへの密着性に優れると共に、金属やガラスなどの極性基材に対しても優れた密着性を有する。本発明の水性被覆剤組成物は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン、ポリウレタン、皮革などの接着剤としても使用できる。特に、異極性基材の貼り合わせに好適に用いられる。

#### 【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。例中、「部」とは「重量部」を、「%」とは「重量%」を表す。

<合成例 1>温度計、攪拌装置、還流冷却管を備えた四口フラスコに、ポリブチレンアジペートグリコール（水酸基価56mg KOH/g）66.5部、ポリエチレングリコール（水酸基価56mg KOH/g）7.5部、ジメチロールプロピオン酸14.3部、メチルエチルケトン90部を仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱した。温度が安定したらイソホロンジイソシアネート47.9部を滴下した後、ジラウリン酸ジブチル錫0.015部とメチルエチルケトン10部の溶解液を添加し、同温度で3時間反応させイソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン11.9部とジブチルアミン 1.8部、アセトン 200部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次に25%アンモニア水 7.2部と水 345部の混合液を滴下して中和反応を終了した後、減圧下60℃にて脱溶剤を行い、ポリウレタン(a)の水分散液を得た。得られたポリウレタン(a)は中和前の酸価39.8mg KOH/gであり、その水分散液の不揮発分は30.1%、pH6.8であった。

【0030】<合成例 2>ポリブチレンアジペートグリコール（水酸基価56mg KOH/g）120.2部、ポリエチレングリコール（水酸基価56mg KOH/g）9.0部、ジメチロールプロピオン酸 4.3部、メチルエチルケトン90部を実施例

1と同様の装置に仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱した。温度が安定したらトリレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業社製「TDI-80」）16.4部を滴下した後、ジラウリン酸ジブチル錫 0.015部とメチルエチルケトン10部の溶解液を添加し、同温度で3時間反応させた後、反応液の温度を30℃以下に冷却し水酸基末端ポリウレタン溶液を得た。次に25%アンモニア水 2.2部と水 345部の混合液を滴下して中和反応を終了した後、減圧下60℃にて脱溶剤を行い、ポリウレタン(b)の水分散液を得た。得られたポリウレタン(b)は中和前の酸価20.1mg KOH/gであり、その水分散液の不揮発分は30.4%、pH6.7であった。

【0031】<合成例 3>ポリテトラメチレングリコール（水酸基価56mg KOH/g）76.0部、ポリエチレングリコール（水酸基価56mg KOH/g）7.5部、ジメチロールプロピオン酸14.3部、メチルエチルケトン90部を実施例1と同様の装置に仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱した。温度が安定したらトリレンジイソシアネート「TDI-80」38.8部を滴下した後、ジラウリン酸ジブチル錫 0.015部とメチルエチルケトン10部の溶解液を添加し、同温度で3時間反応させイソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン13.4部とアセトン 200部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次に25%アンモニア水 7.3部と水 345部の混合液を滴下してポリウレタンの水性分散液を得た。得られた水分散液を減圧下60℃にて脱溶剤を行い、ポリウレタン(c)の水分散液を得た。得られたポリウレタン(c)は中和前の酸価39.5mg KOH/gであり、その水分散液の不揮発分は30.2%、pH6.8であった。

【0032】合成例1～3で得られたポリウレタンのイオン性官能基およびポリオキシエチレン（EO）単位の含有量を表1に示す。

【表1】

表1. ポリウレタンの構成

	EO単位含有量 (重量%)	イオン性官能基含有量 (ミリ当量/樹脂100g)
合成例1	5	71
" 2	10	36
" 3	5	71

【0033】<実施例 1>不揮発分30%のポリウレタン(a)の水分散液50部に、アジピン酸ジヒドラジドの5.0%水溶液を 1.5部添加することにより、樹脂100g当たり 5.7ミリ当量のポリヒドラジン化合物を含む水性被覆剤組成物を得た。次に、得られた水性被覆剤組成物を膜厚 125μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）に膜厚が5μmになるようにバーコーターで塗布し、70℃で2分間乾燥した。さらに膜厚 100μmのコロナ放電処理ポリプロピレンフィルム（OPP）とア

ルミニウム板にも同様な方法・条件で乾燥塗膜を形成した。

＜実施例 2＞不揮発分30%のポリウレタン(a)の水分散液50部、カルボジヒドラジドの5.0%水溶液1.5部、フタロシアニン系顔料(東洋インキ製造社製「リオノールブルー KLH」)15部、水30部、イソプロピルアルコール5部を混合攪拌後、さらにボールミルにより20時間練肉して、樹脂100g当たり1.1ミリ当量のポリヒドラジン化合物を含む水性被覆剤組成物を作成し、実施例1と同様にして乾燥塗膜を形成した。

【0034】＜実施例 3＞不揮発分30%のポリウレタン(b)の水分散液50部に、アジピン酸ジヒドラジドの5.0%水溶液3.0部を使用する以外は、実施例2と同様にして、樹脂100g当たり11.4ミリ当量のポリヒドラジン化合物を含む水性被覆剤組成物を作成し、乾燥塗膜を形成した。

＜実施例 4＞不揮発分30%のポリウレタン(c)の水分散液50部、セバシン酸ジヒドラジドの5.0%水溶液15.0部、酸化チタン(石原産業社製「タイペーク R-930」)35部、水10部、イソプロピルアルコール5部を混合攪拌後、実施例2と同様にして、樹脂100g当たり43.5ミリ当量のポリヒドラジン化合物を含む水性被覆剤組成物を作成し、乾燥塗膜を形成した。

【0035】＜実施例 5＞不揮発分49%の水性アクリル樹脂(ジョンソン社製「ジョンクリル741」)30部に、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液1.5部、フタロシアニン系顔料「リオノールブルー KLH」15部、水54部、イソプロピルアルコール5部を混合攪拌後、実施例2と同様にして、樹脂100g当たり5.7ミリ当量のポリヒドラジン化合物を含む水性被覆剤組成物を作成し、乾燥塗膜を形成した。

【0036】＜実施例 6＞不揮発分32%の水性ポリエステル樹脂(東洋紡社製「バイロナールMD1330」)47部に、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液1.5部、フタロシアニン系顔料「リオノールブルー KLH」15部、水33部、イソプロピルアルコール5部を混合攪拌後、実施例2と同様にして、樹脂100g当たり5.7ミリ当量のポリヒドラジン化合物を含む水性被覆剤組成物を作成し、乾燥

塗膜を形成した。

【0037】＜比較例 1＞不揮発分30%のポリウレタン(a)の水分散液を用い、実施例1と同様にして乾燥塗膜を形成した。

＜比較例 2＞不揮発分30%のポリウレタン(a)の水分散液50部、フタロシアニン系顔料「リオノールブルー KLH」15部、水30部、イソプロピルアルコール5部を用い、実施例2と同様にして水性被覆剤組成物を作成し、乾燥塗膜を形成した。

10 【0038】＜比較例 3＞不揮発分49%の水性アクリル樹脂「ジョンクリル741」30部、フタロシアニン系顔料「リオノールブルー KLH」15部、水54部、イソプロピルアルコール5部を用い、実施例2と同様にして水性被覆剤組成物を作成し、乾燥塗膜を形成した。

＜比較例 4＞不揮発分32%の水性ポリエステル樹脂「バイロナールMD1330」47部、フタロシアニン系顔料「リオノールブルー KLH」15部、水33部、イソプロピルアルコール5部を用い、実施例2と同様にして水性被覆剤組成物を作成し、乾燥塗膜を形成した。

20 ＜比較例 5＞アジピン酸ジヒドラジドの5.0%水溶液24.0部を使用する以外は、実施例3と同様にして、樹脂100g当たり91.2ミリ当量のポリヒドラジン化合物を含む水性被覆剤組成物を作成し、乾燥塗膜を形成した。

【0039】実施例1～6および比較例1～5で得られた塗膜の耐水性、密着性、光沢の試験を以下の方法で行った。結果を表2に示す。表2に示すように、本発明の水性被覆剤組成物は、耐水性、各種基材への密着性、光沢すなわち顔料分散性に優れている。特に、水性ポリウレタンを含む水性被覆剤組成物は、極性基材と非極性基材への密着性の両立に優れている。

耐水性試験：綿棒に水を含浸し塗膜が脱落するまでのラビング回数

密着性試験：碁盤目セロテープ剥離試験での塗膜の残存割合(%)

光沢試験：光沢計で測定した60度反射光の強度(%)

【0040】

【表2】



表2. 塗膜試験の結果

	耐水性	密着性			光沢
		OPP	PET	7μm板	
実施例1	50以上	90	100	100	—
" 2	50以上	100	100	100	83
" 3	50以上	100	100	100	84
" 4	40	100	100	100	89
" 5	30	100	80	100	93
" 6	50以上	80	100	100	85
比較例1	50以上	10	90	90	—
" 2	50以上	30	100	90	35
" 3	30	70	20	100	92
" 4	50以上	10	100	90	83
" 5	20	80	50	70	44

【0041】

【発明の効果】本発明により、貯蔵安定性、耐水性、顔料分散性、各種基材への密着性に優れた水性被覆剤組成物が提供できるようになった。本発明の水被覆剤組成物は、特に異極性基材への密着性に優れるため、従来の\*

\*水性被覆剤組成物では適用できなかった金属、木材、紙、皮革、ガラス、繊維、プラスチック、発泡体、コンクリートなどの被覆剤として各種、広範囲の用途に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 飯淵 幸一

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内